



(19) RU⁽¹¹⁾ 2 031 463⁽¹³⁾ C1
(51) МПК⁶ H 01 B 12/00

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 4885900/07, 27.11.1990

(46) Дата публикации: 20.03.1995

(56) Ссылки: 1. Заявка Франции N 2615651, кл. H 01B 12/02, H 01L 39/08, 1987.2. Заявка ЕПВ N 0281444, H 01B 12/00, H 01L 39/24, 1988.

(71) Заявитель:
Институт машиноведения Уральского
отделения РАН

(72) Изобретатель: Колмогоров В.Л.,
Макаров В.М., Понятовский Е.Г., Широковских
В.Г., Залазинский А.Г., Аксенов Ю.А.

(73) Патентообладатель:
Институт машиноведения Уральского
отделения РАН

(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ ЖИЛЫ

(57) Реферат:

Использование: при изготовлении сверхпроводящих проводов и кабелей преимущественно для получения сильноточных сверхпроводников. Сущность изобретения: способ предназначен для получения жилы, состоящей из металлической оболочки, буферного слоя и сверхпроводящего сердечника. Материал оболочки - металл или сплав, обладающий эффектом водородного пластифицирования; материал буферного слоя - соединение, слабо реагирующее с материалом оболочки

сердечника, водородом и кислородом; сердечник выполняется из оксидного соединения, обладающего высокотемпературной сверхпроводимостью. Способ включает гидрирование оболочки, сборку полуфабриката с формированием буферного слоя, пластическую деформацию полуфабриката и дегидрирование оболочки сверхпроводящей жилы. Способ позволяет получить сверхпроводящие жилы с высокой токонесущей способностью. Эти жилы не содержат в своем составе таких дорогостоящих материалов, как серебро.

RU 2 031 463 C1

RU 2 031 463 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 031 463** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **H 01 B 12/00**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 4885900/07, 27.11.1990

(46) Date of publication: 20.03.1995

(71) Applicant:
Institut mashinovedenija Ural'skogo
otdelenija RAN

(72) Inventor: Kolmogorov V.L.,
Makarov V.M., Ponjatovskij E.G., Shirokovskikh
V.G., Zalazinskij A.G., Aksenov Ju.A.

(73) Proprietor:
Institut mashinovedenija Ural'skogo
otdelenija RAN

(54) **PROCESS OF MANUFACTURE OF SUPERCONDUCTING CONDUCTOR**

(57) Abstract:

FIELD: manufacture of superconducting wires. SUBSTANCE: process is intended for manufacture of conductor composed of metal sheath, buffer layer and superconducting core. Material of sheath is metal or alloy capable of effect of hydrogen plasticizing, material of buffer layer is compound poorly reacting with material of material of core, hydrogen and oxygen, core is produced from

oxide compound capable of high-temperature superconductivity. Process involves hydrogenation of sheath, assembly of semi-product with formation of buffer layer, plastic deformation of semi-product and dehydrogenation of sheath of superconducting conductor. EFFECT: high current-carrying capability of superconducting conductor, its reduced as conductor has no such expensive materials as silver.

RU 2 031 463 C1

RU 2 031 463 C1

Изобретение относится к способам изготовления сверхпроводящих проводов и кабелей и может быть использовано при получении сильноточных высокотемпературных сверхпроводников.

Известен способ изготовления одножильного сверхпроводящего провода (жилы) [1]. Способ заключается в том, что из непрерывно перемещающейся металлической ленты формируют трубчатую оболочку, на внутренней поверхности которой размещают частицы смешанных оксидов. Затем кромки ленты герметично смыкают и уменьшают диаметр образовавшейся трубки путем холодного волочения, после чего наматывают полученный провод на барабан.

Недостатком известного способа является относительно низкая плотность сверхпроводящего материала сердцевинны ($5,3-5,4 \text{ г/см}^3$), составляющая 80-85% от теоретической. При такой плотности имеют место остаточная пористость оксидной сердцевинны провода, потери кислорода оксидами. Другой недостаток известного способа заключается в применении в качестве заключительной операции холодного волочения. Как показывают исследования, выполненные во ВНИИ неорганических материалов, холодная деформация вызывает резкое увеличение ширины сверхпроводящего перехода оксидов до 40-50K. Указанные недостатки известного способа обуславливают низкую токонесущую способность сверхпроводящего провода.

Из известных решений наиболее близким к предлагаемому изобретению по технической сущности является способ получения сверхпроводящей жилы, включающий сборку полуфабриката, его пластическую деформацию (экструдирование, волочение) со степенью обжатия 16-92% и последующую термообработку для спекания сердцевинны при температуре 700-1000°C [2]. В соответствии с известным способом, выбранным в качестве прототипа, при сборке металлическую трубку заполняют керамическим сверхпроводящим порошком на основе сложного оксида со структурой типа перовскита. Материалом трубы могут быть серебро, золото, платина, радий, палладий, иридий, рутений, осмий, медь, алюминий, железо, никель, хром, молибден, вольфрам, тантал и сплавы, в состав которых указанные металлы входят в качестве основных компонентов. Также материалом трубы может быть титан, обладающий эффектом водородного пластифицирования.

Прототип, однако, не предусматривает использование эффекта водородного пластифицирования, препятствующего интенсивному образованию и развитию микротрещин в сердечнике за счет его всестороннего равномерного сжатия при получении сверхпроводящей жилы. Недостатком способа, заявленного в прототипе, является также то, что термообработка в вышеуказанном температурном интервале приводит к активному химическому реагированию оксидной сердцевинны с металлической оболочкой, которое обуславливает изменение стехиометрического состава оксида и в итоге подавление сверхпроводящих свойств жилы. Кроме того, в результате термообработки наблюдается образование микро- и

макротрещин в сердцевине и даже ее частичное отслоение от металлической оболочки. Трещинообразование в сердцевине ведет к падению механических и сверхпроводящих характеристик жилы и дестабилизирует ее работу в условиях эксплуатации, связанных с циклическим изменением температурных напряжений. По указанным причинам снижается токонесущая способность сверхпроводящей жилы.

Целью изобретения является повышение токонесущей способности сверхпроводящей жилы за счет предотвращения активного химического взаимодействия сердечника и оболочки, трещинообразования сердечника и повышения пластичности оболочки.

Цель достигается тем, что в способе изготовления сверхпроводящей жилы, включающем сборку полуфабриката, состоящего из оболочки, выполненной из металла, обладающего эффектом водородного пластифицирования, и сердечника из высокотемпературного сверхпроводящего соединения, и его пластическую деформацию, оболочку сверхпроводящей жилы предварительно подвергают гидрированию, при сборке полуфабриката между оболочкой и сердечником формируют буферный слой из материала, слабо реагирующего с материалом оболочки и сердечника, водородом и кислородом, затем осуществляют пластическую деформацию полуфабриката при температуре, обеспечивающей сохранение стехиометрии сверхпроводящего соединения и проявление эффекта водородного пластифицирования. Затем проводят дегидрирование оболочки.

Сущность изобретения состоит в том, что в качестве материалов оболочки сверхпроводящей жилы используют титан, цирконий и сплавы на их основе, которые после гидрирования (т.е. вакуумного отжига при температуре 750-800°C, растворения в них водорода до концентрации 0,3-1,5 мас.% и медленного охлаждения) обнаруживают при обработке давлением эффект водородного пластифицирования, заключающийся в увеличении пластичности (степени деформации до разрушения) и снижении сопротивления деформации металла. Указанный эффект обеспечивает высокую степень пластической деформации полуфабриката, получение сверхпроводящей жилы минимально возможного сечения с тонкой оболочкой и высокоплотной (плотность 0,9-0,95 от теоретической) оксидной сердцевинной, что ведет к увеличению коэффициента заполнения поперечного сечения жилы сверхпроводящей фазой, т.е. приводит в конечном итоге к росту токонесущей способности жилы.

Буферный слой, заполняющий пространство между металлической оболочкой и сверхпроводящим сердечником, предназначен для устранения активного взаимодействия материалов оболочки и сердечника, ведущего к деградации сверхпроводящих свойств. Кроме того, он препятствует проникновению водорода при гидрировании внутрь жилы и потере кислорода оксидной сердцевинной. В качестве материала для буферного слоя могут быть использованы соединения кремния, например SiO_2 , реагирующие с оксидами при

температуре не ниже 500 °С. Буферный слой позволяет исключить операцию восстановления сверхпроводящих свойств после пластической деформации полуфабриката.

Пластическая деформация (выдавливание, прокатка, плющение, волочение и т.д.) полуфабриката должна осуществляться при температурах ниже температуры перехода сверхпроводящей фазы оксида в несверхпроводящую. Например, соединение $YBa_2Cu_3O_x$ при комнатной температуре представляет собой орторомбическую фазу, которая при нагревании, начиная с 350-400 °С, теряет кислород и переходит в тетрагональную фазу, не обладающую сверхпроводящими свойствами. Следовательно, при использовании в качестве материала сердцевин жилы данного оксида пластическую деформацию необходимо осуществлять при температуре 300-350 °С.

Установленным фактом является то, что линейные размеры металлической оболочки после гидрирования увеличиваются в среднем на 0,8-1,1%. При обратном процессе, т.е. удалении водорода из оболочки (дегидрирование), наблюдается полное восстановление исходных размеров незаполненной оболочки. Сердечник сверхпроводящей жилы после дегидрирования оказывается в состоянии всестороннего равномерного сжатия. Это препятствует интенсивному образованию и развитию микротрещин в сердечнике и, следовательно, способствует повышению механических свойств и токонесущей способности жилы, стабилизации условий ее эксплуатации при термоциклировании.

Видно, что совокупность отличительных существенных признаков предлагаемого изобретения устраняет недостатки прототипа. Действительно, по предлагаемому способу устраняется термическая обработка сверхпроводящей фазы при температуре 700-1000 °С. Этим исключается изменение стехиометрического состава сверхпроводящего материала и сохранение его первоначальных сверхпроводящих свойств, а также устраняется образование микро- и макротрещин за счет изменения термонапряженного состояния обрабатываемого материала.

Дегидрирование создает остаточные напряжения сжатия в сверхпроводнике, что предотвращает разбухание материала при термоциклировании жилы в условиях эксплуатации. Все перечисленные факторы в совокупности повышают токонесущую способность сверхпроводящей оксидной жилы, чем достигается цель изобретения.

Пример. Берут трубу из титана марки BT1-0, предназначенную для использования в качестве оболочки сверхпроводящей жилы наружным диаметром 56 мм и внутренним - 50 мм, длиной 180 мм. Трубу подвергают гидрированию: отжигают ее в вакууме при температуре 750-800 °С в течение 1 ч, на установке объемного водородного легирования осуществляют растворение водорода в титане до концентрации 0,8-0,9 мас.% в течение 1,5 ч, медленно охлаждают

трубу до комнатной температуры. После гидрирования размеры трубы увеличиваются на ≈ 1%.

Осуществляют сборку полуфабриката. Для создания буферного слоя на поверхность полости трубы методом окунания в расплав жидкого стекла наносят SiC (вещество, наиболее близкое к титану по коэффициенту термического расширения). После этого помещают во внутреннюю полость трубы таблетки спеченного купрата висмута Bi-Sr-Co-Pb-Cu-O, образующие сверхпроводящую сердцевину.

Таблетки должны быть подпрессованы так, чтобы они плотно заполняли всю внутреннюю полость трубы. Передний и задний концы трубы закрывают заглушками и приваривают их по окружности трубы.

После перечисленных операций осуществляют выдавливание полуфабриката из контейнера 58 мм с вытяжкой 16 при температуре 300-320 °С. Далее производят прокатку-ковку полуфабриката и волочение в четырехроlikовом волочильном инструменте до поперечного сечения диаметром 2,4 мм.

Все операции обработки давлением выполняют при температуре 300-320 °С. При этой же температуре сматывают проволоку на барабан. Дегидрирование оболочки (отжиг в условиях непрерывной вакуумной откачки) проволоки осуществляют при температуре 350 °С с выдержкой в течение 5 ч. После обработки давлением и дегидрирования плотность материала сверхпроводящей фазы составила 6,17 г/см³ (около 95% от теоретической плотности), в сердцевине жилы трещины не наблюдалось. Измерения показали, что жила обладает сверхпроводящими свойствами.

По сравнению с прототипом предлагаемый способ изготовления обеспечивает повышение токонесущей способности сверхпроводящей жилы на 8-10%.

Формула изобретения:

СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ ЖИЛЫ, при котором собирают полуфабрикат, состоящий из оболочки, выполненной из металла, обладающего эффектом водородного пластифицирования, и сердечника из высокотемпературного сверхпроводящего соединения, и осуществляют его пластическую деформацию, отличающийся тем, что, с целью повышения токонесущей способности путем предотвращения активного взаимодействия материалов сердечника и оболочки, трещинообразования в сердечнике и повышения пластичности оболочки, оболочку подвергают гидрированию, при сборке полуфабриката между оболочкой и сердечником формируют буферный слой из материала, слабо реагирующего с материалами оболочки и сердечника, водородом и кислородом, а пластическую деформацию производят при температуре, обеспечивающей сохранение стехиометрии сверхпроводящего соединения и проявление эффекта водородного пластифицирования, затем осуществляют дегидрирование оболочки.



(19) **RU** (11) **2 158 978** (13) **C1**
(51) МПК⁷ **H 01 B 13/00, 12/00, C 04 B**
35/00

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 99118820/09, 30.08.1999
(24) Дата начала действия патента: 30.08.1999
(46) Дата публикации: 10.11.2000
(56) Ссылки: P.Haldar I. Motowidlo "Processing high critical current density bi-2223 wires and tapes". YOM vol. 44, N 10.10.1992. p.54 - 58. YI и др. Physica. 227(1997), p.54 - 58. RU 95100565 A1, 27.11.96. RU 2050604 C1 20.12.95.
(98) Адрес для переписки:
123060, Москва, а/я 369, ГНЦ РФ ВНИИНМ, ЛПИ

(71) Заявитель:
Государственный научный центр Российской Федерации "Всероссийский научно-исследовательский институт неорганических материалов им. акад. А.А. Бочвара"
(72) Изобретатель: Шиков А.К., Акимов И.И., Раков Д.Н., Докман О.В., Медведев М.И., Ломов О.И.
(73) Патентообладатель:
Государственный научный центр Российской Федерации "Всероссийский научно-исследовательский институт неорганических материалов им. акад. А.А. Бочвара"

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ИЗДЕЛИЙ

(57) Реферат:
Изобретение относится к области технической сверхпроводимости, в частности к технологии получения как коротких, так и длинномерных композиционных широких лент на основе высокотемпературных сверхпроводящих (ВТСП) соединений, предназначенных для создания электротехнических изделий. Отличительными признаками предлагаемого технического решения является то, что формируют полую металлическую ампулу круглого поперечного сечения, осаживают ее под размер до овалообразного поперечного сечения, заполняют полученную ампулу порошком сверхпроводящего соединения или полуфабриката из расчета конечного коэффициента заполнения моножильного изделия 20-60%, деформируют полученную ампульно-порошковую систему до требуемого размера со степенью деформации за проход 1-10%, после чего проводят термомеханическую обработку, включающую несколько стадий термообработки при

температуре 810-860°C, в течение времени, обеспечивающего формирование в керамической сердцевине фазы требуемого состава и структуры с промежуточными деформациями между ними со степенью деформации за проход 1-12%. Деформацию ампульно-порошковой системы до требуемого размера проводят продольно-поперечной прокаткой со степенью деформации за проход 2-10% или поперечной прокаткой со степенью деформации за проход 2-10%, или продольной прокаткой со степенью деформации за проход 2-10%, или волочением в роликовой волоке со степенью деформации за проход 1-8%. Промежуточные деформации при термомеханической обработке проводят со степенью деформации за проход 1-12%. Полученные моножильные ленты в 33 раза шире узких и несут критические токи в 6, 7 раз выше, чем узкие, при упрощении способа их получения. Увеличение ширины лент позволяет расширить область их применения. 8 з.п.ф-лы.

RU 2 158 978 C1

RU 2 158 978 C1